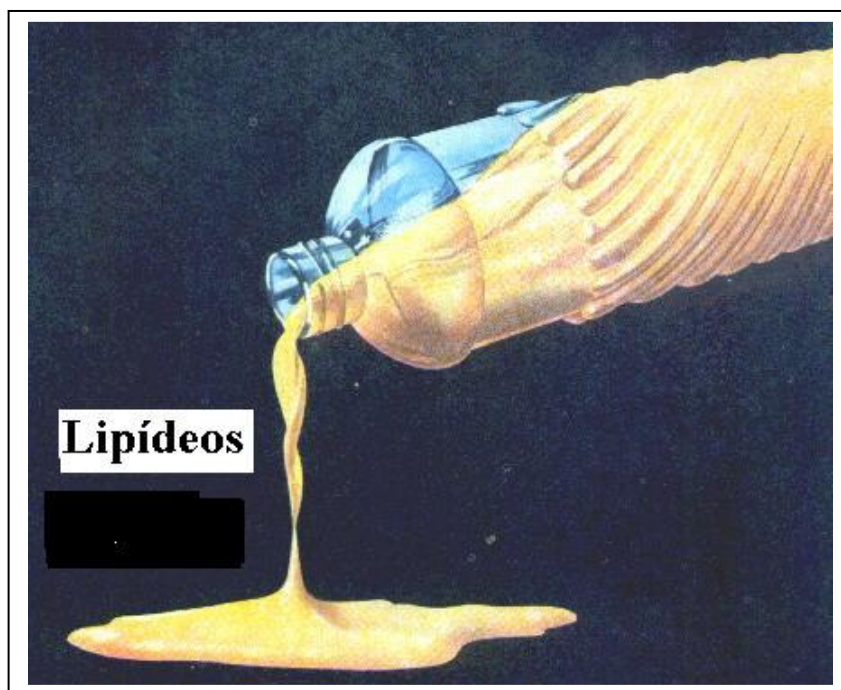


# Ácidos Graxos



## 1-Introdução

Os alimentos que comemos dividem-se em três grupos: Os carboidratos, as proteínas e lipídios. O mais conhecido desses últimos são as gorduras. Na nossa sociedade atual, entre as três classes de alimentos, são os de menor prestígio. Pessoas que fazem dietas para perder peso tentam eliminar gorduras de seus alimentos. Essas possuem em média o dobro de calorias que os carboidratos. Mas talvez uma má notícia para quem goste de fazer regime é sobre as preferências do modelo de organismo que a natureza construiu. O corpo tem uma capacidade limitada de armazenar carboidratos. Ele pode armazenar glicogênio no fígado ou nos tecidos musculares, mas carboidrato, é estocado basicamente na forma de glicose e esta reserva de açúcar é a primeira fonte de suprimento que o organismo lança mão quando necessita de energia. Se quisermos ser forte para uma dada competição, devemos ter uma reserva de energia, e essa tem que ser armazenada em um determinado espaço. A oxidação de uma dada quantidade de gordura fornece em torno de 9 kcal/g, enquanto a oxidação de quantidade equivalente de carboidrato fornece somente 4 kcal/g. O corpo, é uma "máquina" eficiente, pois tem uma espécie de engrenagem especial só para estocar gordura, e sua capacidade para fazer isso é impressionante. A maioria de nós possui no seu organismo uma reserva de gordura suficiente para nos manter por um mês. Mas em termos de reserva o recorde foi de um homem que pesava 486 kg. Se toda esta *energia* fosse guardada na forma de *carboidrato* ele deveria pesar mais de uma tonelada.

O corpo humano possui uma enorme habilidade de estocar gordura, embora isso possa nos causar o maior desgosto e aversão. Mas vejamos outras funções que os lipídios exercem no nosso organismo e poderemos ter uma imagem mais simpática deste composto essencial. Ele desempenha um papel importantíssimo nos tecidos nervosos e cerebrais. As gorduras servem como uma espécie "acolchoamento" e isolante para os nossos órgãos vitais. Sem gordura em nossas dietas, seremos deficientes em vitaminas A, D, E e K pois estas para serem solubilizadas necessitam de gorduras. E o mais importante, dos 10 trilhões de células do nosso corpo os lipídios constituem a maior parte destas estruturas.

Na tabela 1 mostramos alguns ácidos carboxílicos que se encontram em alimentos.

**Tabela 1**

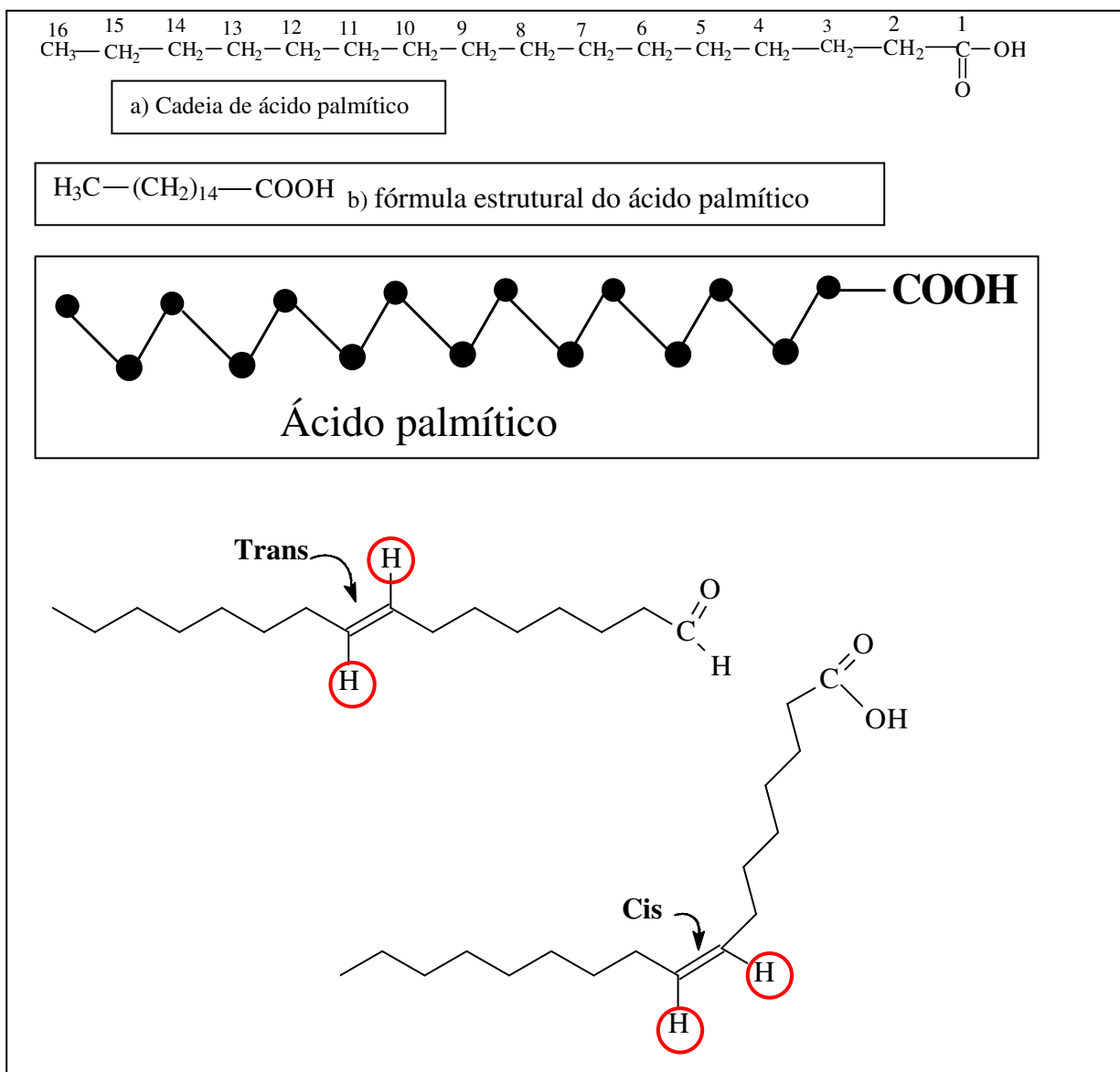
<b>Fórmula abreviada</b>	<b>Estrutura Condensada</b>	<b>P. F (°C)</b>	<b>Nome</b>	<b>Fonte</b>
$C_3H_7COOH$	$CH_3CH_2CH_2COOH$	-8	Ác. Butírico	manteiga
$C_5H_{11}COOH$	$CH_3(CH_2)_4COOH$	-3	Ác. Capríco	manteiga
$C_7H_{15}COOH$	$CH_3(CH_2)_6COOH$	-17	Ác. Caprílico	Óleo de côco
$C_9H_{19}COOH$	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31	Ác. Cáprico	Óleo de côco
$C_{11}H_{23}COOH$	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44	Ác. Láurico	Óleo de palmeira
$C_{13}H_{27}COOH$	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	54	Ác. Mirístico	Óleo de noz moscada
$C_{15}H_{31}COOH$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	63	Ác. Palmítico	Óleo de palmeira
$C_{17}H_{35}COOH$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	70	Ác. Estearico	Carne de boi
$C_{17}H_{33}COOH$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	13	Ác. Oleico	Óleo de oliva
$C_{17}H_{31}COOH$	$CH_3(CH_2)_3(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_7COOH$	-5	Ác. Linolêico	Óleo de soja
$C_{17}H_{29}COOH$	$CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7COOH$	-11	Ác. Linolênico	Óleo de peixe
$C_{19}H_{31}COOH$	$CH_3(CH_2)_4(CH=CHCH_2)_4CH_2CH_2COOH$	-50	Ác. Araquidônico	fígado

Ácidos Graxos saturados tem a fórmula geral  $C_nH_{2n+1}COOH$ . Ácidos insaturados são representados por  $C_nH_{2n-1}COOH$  e  $C_nH_{2n-3}COOH$  e  $C_nH_{2n-5}COOH$  e assim por diante.

## 1- Ácidos Graxos

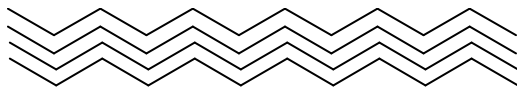
Os ácidos graxos são assim denominados devido a sua estrutura estarem presentes nas gorduras. Os ácidos graxos em geral contêm longas cadeias de ácidos carboxílicos. Mais de 50 foram identificados na natureza. Em geral todos contêm um número par de átomos de carbono. Poucos são ramificados, alguns são ácidos graxos insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas. Ácidos graxos livres são raros, eles estão presentes na natureza somente em pequena quantidade. As gorduras e outros lipídios, no entanto se constituem em fontes de fornecimento de ácidos graxos. Na tabela (1) acima estão listados alguns dos ácidos graxos mais comuns e a fonte onde podem ser encontrados.

Devido os átomos de carbono serem tetraédricos eles obrigam aos átomos de carbono da cadeia adotarem uma forma de zig-zag (esquema 1). Mas a molécula no conjunto é relativamente compacta. (cada ângulo do Zig-Zag representa um carbono na cadeia de ácido graxo). Estas moléculas se ajustam na forma de uma rede cristalina. Tal capacidade dá a estes ácidos altos pontos de fusão. Ácidos graxos insaturados geralmente possuem configuração *cis*. Este tipo de característica estrutural tem consequência físicas para as suas estruturas. Como com esta configuração (*cis*) elas não conseguem se aproximar o que permitiria compactar, então as forças de van der Waals são pequenas e elas têm baixo ponto de fusão. A maioria são líquidas a temperatura ambiente.

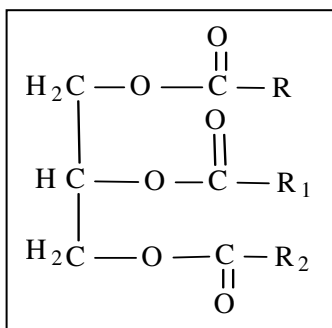


## 2- Óleos e Gorduras

Os lipídios são as mais abundantes fontes de óleos e gorduras (graxa) na natureza. Ambos os tipos de compostos são denominados **triglicerídeos**, pois são ésteres constituídos de três ácidos graxos unidos ao glicerol, um álcool trihidroxilados



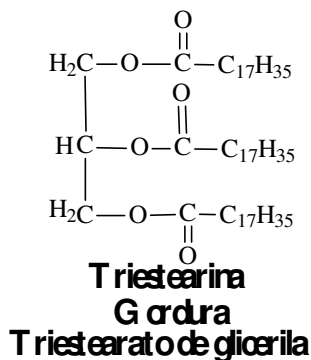
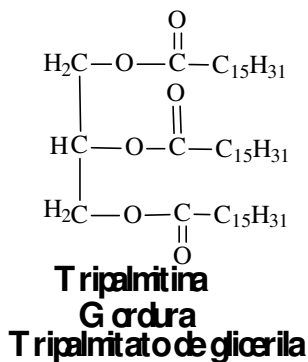
Rede cristalina dos ác. graxos aumenta o ponto de fusão



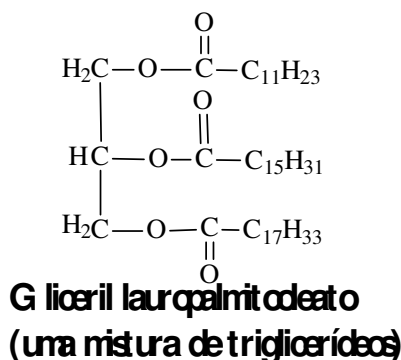
A forma cis impede a aglomeração das cadeias, diminui as forças de van der Waals e diminui o ponto de fusão

Se todos os três grupos de glicerol estão esterificados com um mesmo ácido graxo, resulta em um éster denominado **triglicerídeo simples**. Embora alguns triglicerídeos sejam sintetizados em laboratório, na natureza eles são raros. Todos os triglicerídeos obtidos de fontes naturais, presentes em óleos e gorduras contêm dois ou três ácidos graxos diferentes e por isso constituem-se em **mistura de triglicerídeos**. Exemplo:

### A) Triglicerídeo simples:



## B) Mistura de triglicerídeos



Não se pode escrever fórmulas simples para representar gorduras e óleos que estão na natureza porque ela são misturas altamente complexas contendo um grande número de ácidos graxos diferentes. Na tabela 2, é mostrado a composição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras. Observe que os percentuais são muito variados. Esta ordenação é muito ampla porque a composição de lipídios é variável e depende das espécies animais e vegetais envolvidas, bem como a dieta ou fatores climáticos. Por exemplo, a banha de porco alimentado com dieta de milho é mais saturada do que a banha de porco no qual o animal foi alimentado com dieta de amendoim. Óleos de semente de linho obtidas de climas frios é mais insaturado que o óleo do mesmo vegetal mas de clima quente. O mais abundante dos ácidos graxos saturados é o ácido palmítico, e dos ácido insaturados é o ácido oleico. Os ácidos graxos insaturados predominam sobre os ácido saturados na maioria das plantas e animais.

Nós classificamos os triglicerídeos baseados nas suas propriedades físicas a temperatura ambiente. Em geral um lipídio é denominado de **graxa** se for um sólido a 25 °C, e de **óleo** se for líquido a esta mesma temperatura. Estas diferenças nos ponto de fusão são reflexos do grau de insaturação presente nas cadeias dos ácido graxos. Em geral os lipídios sólidos são obtidos dos animais, e os óleos de plantas. Assim é comum se falar de gordura animal e de óleo vegetal. Óleos de palma e de côco são altamente saturados, ao passo que óleos de peixes ao contrários são altamente insaturados, eles são uma notável exceção à regra.

Tabela 2

<b>Percentual de ácido graxos</b>
-----------------------------------

	<b>Láurico C12</b>	<b>Mirístico C14</b>	<b>Palmítico C16</b>	<b>Estearico C18</b>	<b>Oleico C18</b>	<b>Linolênico C18</b>	<b>Linolênico C18</b>
<b>Gorduras</b>							
manteiga	1-4	8-13	25-32	8-13	22-29	2-4	
Carne-boi		2-3	24-32	20-25	37-43	2-3	
Banha-porco		1-2	25-30	12-16	40-50	3-8	
<b>Óleos comestíveis</b>							
Óleo de Côco	44-50	13-18	7-10	1-4	5-8	1-3	
Óleos de Palma		1-6	32-47	1-6	40-52	2-11	
Óleo de Oliva	0-1	0-2	7-20	2-3	53-86	4-22	
Óleo de amendoim		0-1	6-11	3-6	40-65	17-38	
Óleo de algodão		0-3	17-23	1-3	23-44	34-55	
Óleo de milho		1-2	8-12	2-5	29-49	34-56	
Óleo de soja		0-1	6-10	2-5	20-30	50-60	2-10
Óleo de açafrão			6-7	2-3	12-14	75-80	0-2
<b>Óleo não comestível</b>							
Óleo de linhaça		0-1	5-9	4-7	9-29	8-29	45-67

As gorduras geralmente são classificadas de acordo com grau de insaturação presente em sua estrutura. **Ácidos graxos saturados** não contêm ligações duplas. **Ácidos graxos monoinsaturados** contêm uma ligação dupla por molécula, **ácidos graxos poliinsaturados** são aqueles que contêm duas ou mais insaturações. As graxas contêm grande proporção de ácidos graxos saturados, e elas contêm poucas moléculas com duplas ligações. Os óleos são constituindo em sua maior parte de ácidos graxos insaturados. Estas moléculas possuem algumas duplas ligações.

As principais características destes ácido graxos são:

- possui mais de 10 carbonos na cadeia.
- possuem cadeia normal podendo ou não Ter duplas ligações.
- são monocarboxílicos.
- possuem número par de átomos de carbono.

Os principais ácidos deste tipo são indicados no esquema 2 e 3

Saturados	Ácido láurico	$\Rightarrow C_{11}H_{23}-COOH$
	Ácido mirístico	$\Rightarrow C_{13}H_{27}-COOH$
	Ácido palmítico	$\Rightarrow C_{15}H_{31}-COOH$
	Ácido esteárico	$\Rightarrow C_{17}H_{35}-COOH$
	Ácido cerótico	$C_{25}H_{51}-COOH$

esquema 2

Insaturados	Ácido oleico	$\Rightarrow C_{17}H_{33}-COOH$	1 dupla
	Ácido ricinoleico	$\Rightarrow C_{17}H_{33}(OH)-COOH$	1 dupla
	Ácido linoleico	$\Rightarrow C_{17}H_{31}-COOH$	2 duplas
	Ácido linolênico	$\Rightarrow C_{17}H_{29}-COOH$	3 duplas

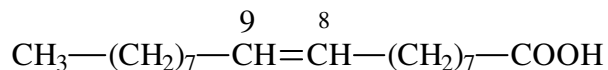
esquema 3

Ácidos graxos estão implicados, juntamente com o colesterol que é um esteróide de uma doença denominada **artereoesclerose** (endurecimento das artéria). Há uma forte correlação em dietas ricas em alimentos saturados e a incidência desta doença. Esta correlação nos leva a refletir sobre as quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados em nossos alimentos. Muitas autoridades médicas tem recomendado o uso de margarina (preparado de óleos vegetais insaturados) no lugar de manteiga (obtido de ácido graxos saturados de animais). No entanto uma nova polemica tem se estabelecido no que concerne aos ácidos graxos insaturados trans, que tem sido acusado de causar malefícios a saúde, aumentando o nível de colesterol e refletindo-se em aumento de doenças cardíacas. Obs- Por uma razão que não está totalmente entendida, gorduras saturadas interferem no nível do colesterol, elas provocam o seu aumento, ao passo óleos insaturados provocam a sua diminuição.

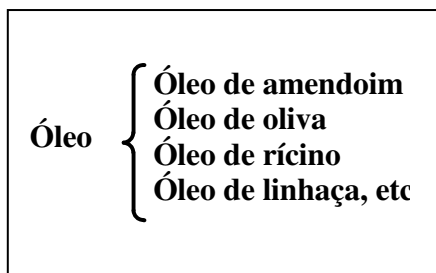
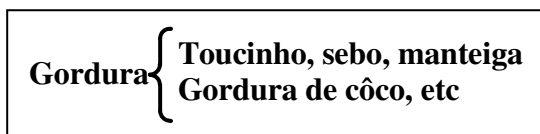
Muitas vezes há interesse industrial em transformar um óleo em uma gordura. Para isso basta efetuar a hidrogenação catalítica ( $H_2/Ni$ ). A margarina é um produto da hidrogenação de óleos vegetais.

Um dos ácidos insaturados mais comum é o ácido oleico, ele apresenta uma insaturação entre o carbono 8 e 9. Há outros que apresentam duas ou mais insaturações como se pode observar na tabela 1.

Exemplo



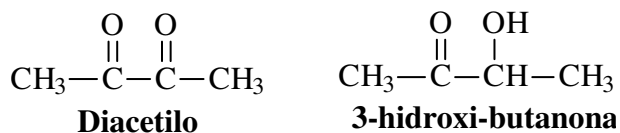
Abaixo encontramos exemplos de gordura e óleo.



#### 4-Propriedades de Óleos e Gorduras

Como já foi mencionado anteriormente, os triglicerídeos podem ser tanto líquido como sólidos não cristalino a temperatura ambiente. Ao contrário do que acredita as pessoas, as gorduras e os óleos no estado puro são incolores, inodoros, e sem gosto. As características coloridas e aromas associados a estes lipídios são substâncias estranhas as quais estão solubilizadas no lipídio e desta forma absorvidas por eles. Por exemplo, a cor amarela da manteiga é devido a presença do pigmento caroteno, o gosto se deve a dois componentes o diacetilo e 3-hidroxi-butanona, que são produzidos por bactérias que produzem a maturação do creme de leite. Óleos e gorduras são menos densos que a água, tendo densidade de aproximadamente 0,8 g/ml. Eles são pobres condutores de calor e eletricidade e por isso servem como excelente isolante para o corpo.

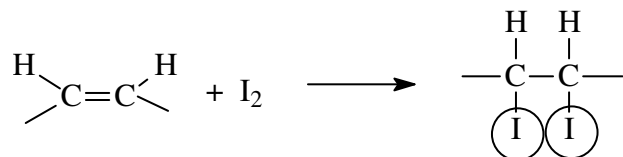
Gorduras e óleos sofrem uma variedade de reações químicas: a mais importante é hidrólise. Triglicerídeos são ésteres. Eles podem ser hidrolisados em meio ácido ou básico. Contudo, a hidrólise em meio ácido é de pouca importância, devido as dificuldades que as gorduras possuem em se dissolver em meio ácido. Por isso a hidrólise básica é bem mais importante e ela é



responsável pela produção de sabão. Este assunto será tratado no item 5.

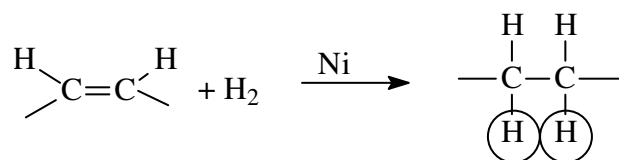


O grau de insaturação de óleos e gorduras normalmente é determinado em número de iodo. Lembrando que os halogêneos tais como cloro e bromo adicionam-se rapidamente as ligações duplas carbono-carbono. Iodo também se adiciona mas mais lentamente.



O número de iodo de um óleo ou uma gordura é o número de gramas de iodo que reagem com 100g de óleo e gordura. Quanto maior o número de duplas ligações no lipídio maior é a quantidade de iodo necessária para completar as reações de adição; assim, um número elevado de iodo representa um alto grau de insaturação. Observe que em geral gorduras derivadas de animais (manteiga, sebo, banha de porco) apresentam valores menores do que os derivados de óleos vegetais.

Um processo de largo uso comercial e industrial é o de transformação de óleos vegetais em gorduras comestíveis. Este processo de transformação é conhecido na química como hidrogenação catalítica (Fig. 1), que já foi descrita nas reações de alquenos. Exemplo.



A margarina, um substituinte da manteiga, é um óleo vegetal, este composto é parcialmente hidrogenado (se todas as ligações duplas forem hidrogenadas o produto torna-se duro semelhante as ceras próprias para vela). Desta maneira, óleos vegetais que são baratos e abundantes são convertidos em margarinas. Na tabela 3 está listada o número de iodo de alguns óleos e gorduras.

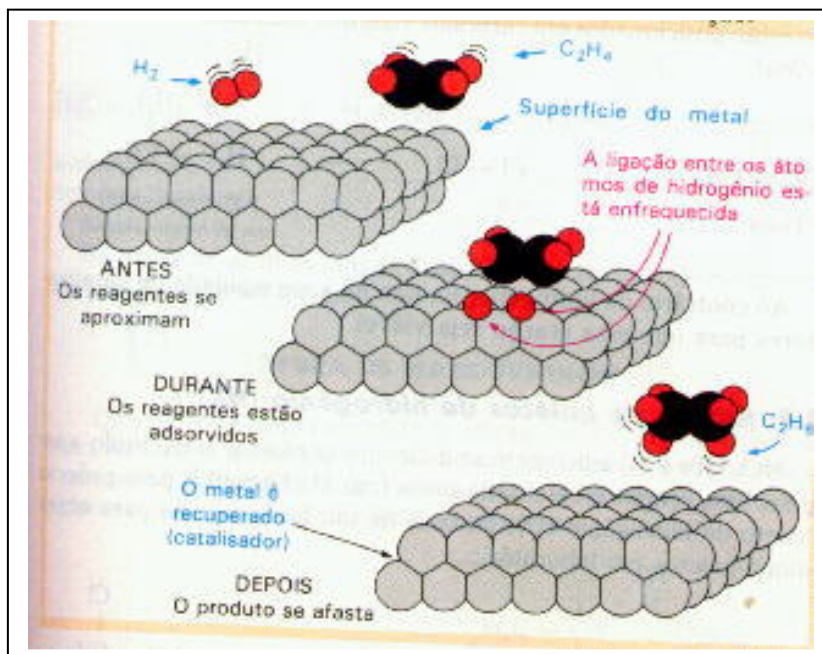


Fig. 1- Esquema de hidrogenção nas olefinas- O catalisador facilita a quebra das ligações  $\pi$  das duplas da olefina e ligação sigma dos hidrogênios



Fig. 2- Óleo ao ser hidrogenado se transforma em sólido



Fig. 3-Exemplo de margarina

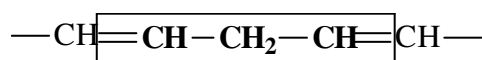
Tabela 3

Gordura ou óleo	Número de iodo	Gordura ou óleo	Número de iodo
gordura de Côco	8-10	Óleo de milho	115-130
Manteiga	25-40	Óleo de peixe	120-180
Sebo de boi	30-45	Óleo de soja	125-140
Óleo de palma	37-54	Óleo de açafrão	130-140
Óleo de amendoim	85-100	Óleo de girassol	130-145
Óleo de algodão	100-117	Óleo de linho	170-205
Banha de porco	45-70	Óleo de oliva	75-95

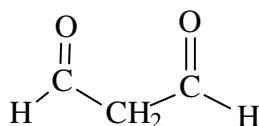
Na preparação de margarina, óleos parcialmente hidrogenados são misturados com água, sal, e pó de leite desnatado. Agentes flavorizantes, corantes e vitamina A e D são também adicionados para imitar a manteiga. Muitas pessoas preferem cozinhar com óleo vegetal no lugar de gorduras saturadas.

Observa-se que a temperatura ambiente e em contato com ar, óleos e gorduras se rancificam. Esta rancificação se caracteriza pela liberação de odores desagradáveis, o que resulta de duas reações. Uma é a hidrólise do grupo éster e a formação de ácidos graxos livres voláteis. A manteiga, por exemplo produz ácidos como butírico, caprílico e cáprico responsáveis por um odor desagradável. Microorganismos presentes no ar produzem a lipase, a qual catalisa o processo. A rancificação hidrolítica pode ser facilmente evitada cobrindo-se a manteiga e guardando-a no refrigerador.

A segunda reação que produz rancificação é a oxidação dos ácidos graxos insaturados pelo oxigênio do ar que também produz uma variedade de compostos odoríferos e voláteis. A estrutura destes compostos apresenta a unidade estrutural abaixo:



No ácido linolêico e ácido linolênico é facilmente oxidado. Os produtos que se origina desta reação da quebra da ligação dupla é o malonaldeído ( indicado abaixo).



**Malonaldeído**

O mau cheiro, proveniente do suor na pele se deve em grande parte pela oxidação das gordura e óleos graxos proveniente do nosso corpo. Devido ao odores provenientes do nosso corpo (fig. 5) o cão é capaz de reconhecer o seu dono (fig. 4)



Fig. 4



Fig. 5

**A cada pegada um homem calçado espalha em torno de 250.000 moléculas de ácido butírico que emana do suor. Sem sapatos pode-se deixar um rastro muito mais forte. Um cão farejador, no entanto só precisa de 250 destas moléculas para seguir os passos de um homem.**

A razão porque os lipídios se oxidam em presença do oxigênio do ar pode ser ilustrado pelo esquema apresentado na etapa seguinte. A reação ocorre pela formação de radicais livres a partir de espécies altamente reativa como  $\text{HO}^\bullet$  (radical) o qual se origina pela decomposição de espécies altamente reativa como os peróxidos  $[\text{HO}^\bullet / \cdot\text{OH}]$

### Desdobramento relativos a ação química de oxidantes sobre uma cadeia lipídica

